

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-087024  
(43) Date of publication of application : 28.03.2000

(51) Int. Cl.

C09K 9/02  
C07D333/54  
C07D495/04  
G02F 1/17  
G03C 1/73  
// G02B 5/23

(21) Application number : 10-276541 (71) Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP  
(22) Date of filing : 11.09.1998 (72) Inventor : IRIE MASAHIRO  
OBATA SEIYA

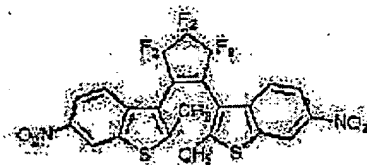
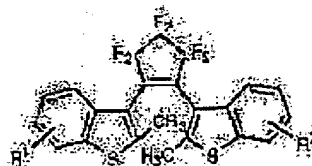
(54) PHOTOCROMIC CRYSTAL MATERIAL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material exhibiting photochromic reactivity in a crystalline state and excellent in heat stability, durability, sensitivity and the like by composing it of a molecular crystal of a derivative of bis(2-methyl-1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene.

SOLUTION: This material is composed of a molecular crystal of a compound represented by formula I. In formula I, R1-2 are each NO2, CN, amide, sulfonic acid, carboxyl, an acyl, an ester or an alkyl and the number of carbon atoms in the acyl, the ester and the alkyl is desirably 1-4. Preferably, the compound of formula I is bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl)benzofluorocyclopentene (a compound of formula II). This photochromic material changes its color reversibly in a crystalline state by the action of light. For

example, on irradiation of ultraviolet rays on the crystal (colorless) of a compound of formula II, it turns green, and on irradiation of a visible ray, the green color fades to return to the original colorless state.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

Best Available Copy

registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office

© EP0000000 / EP0

PN - JP2000087024 A 20000328  
 PD - 2000-03-28  
 PR - JP19980276541 19980911  
 OPD - 1998-09-11  
 TI - PHOTOCHROMIC CRYSTAL MATERIAL  
 IN - IRIE MASAHIRO;OBATA SEIYA  
 PA - JAPAN SCIENCE & TECH CORP  
 IC - C09K9/02 ; C07D333/54 ; C07D495/04 ; G02F1/17 ; G03C1/73 ;  
 G02B5/23

© WPI / DERWENT

(I) - Photochromic crystalline materials for polarisation devices, comprises bis( benzothiophene-3-yl)perfluorocyclopentene compounds

PR - JP19980276541 19980911  
 PN - JP2000087024 A 20000328 DW200026 C09K9/02 005pp  
 PA - (KAGA-N) KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN  
 IC - C07D333/54 ; C07D495/04 ; C09K9/02 ; G02B5/23 ; G02F1/17 ;  
 G03C1/73

AB - JP2000087024 NOVELTY - A photochromic material comprises molecular crystals of a compound of (I).  
 - DETAILED DESCRIPTION - A photochromic material comprises molecular crystals of a compound of formula (I); where R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = nitro, cyano, amido, sulphonic acid group, carboxyl, acyl, ester group or alkyl.  
 - USE - The photochromic crystalline materials are useful for polarisation devices, optical memories and optical switches.  
 - ADVANTAGE - The photochromic crystalline materials have excellent heat stability, durability and sensitivity and develops photochromic reactivity in the crystalline state.  
 - (Dwg.0/0)

OPD - 1998-09-11  
 AN - 2000-298774 [26]

© PAJ / JPO

PN - JP2000087024 A 20000328  
 PD - 2000-03-28  
 AP - JP19980276541 19980911  
 IN - IRIE MASAHIRO;OBATA SEIYA

- PA - JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP
- TI - PHOTOCROMIC CRYSTAL MATERIAL
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material exhibiting photochromic reactivity in a crystalline state and excellent in heat stability, durability, sensitivity and the like by composing it of a molecular crystal of a derivative of bis(2-methyl-1-benzothiophen-3-yl)perfluorocyclopentene.
- SOLUTION: This material is composed of a molecular crystal of a compound represented by formula I. In formula I, R-2 are each NO<sub>2</sub>, CN, amide, sulfonic acid, carboxyl, an acyl, an ester or an alkyl and the number of carbon atoms in the acyl, the ester and the alkyl is desirably 1-4. Preferably, the compound of formula I is bis(2-methyl-6-nitro-1-benzothiophen-3-yl)benzofluorocyclopentene (a compound of formula II). This photochromic material changes its color reversibly in a crystalline state by the action of light. For example, on irradiation of ultraviolet rays on the crystal (colorless) of a compound of formula II, it turns green, and on irradiation of a visible ray, the green color fades to return to the original colorless state.
- SI - G02B5/23
- I - C09K9/02 ;C07D333/54 ;C07D495/04 ;G02F1/17 ;G03C1/73

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-87024

(P2000-87024A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02	B
C 0 7 D 333/54		C 0 7 D 333/54	
495/04	1 0 1	495/04	1 0 1
G 0 2 F 1/17		G 0 2 F 1/17	
G 0 3 C 1/73	5 0 3	G 0 3 C 1/73	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-276541

(22)出願日 平成10年9月11日(1998.9.11)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 入江 正浩

福岡県福岡市早良区室見4丁目24番地25-706号

(72)発明者 小島 誠也

福岡県福岡市早良区百道浜1丁目7番2-208

(74)代理人 100087675

弁理士 筒井 知

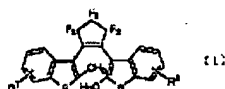
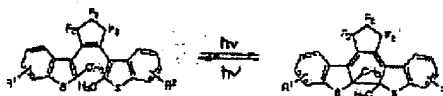
(54)【発明の名称】 フォトクロミック結晶材料

(57)【要約】

【課題】 結晶状態でフォトクロミック反応性を発現し、熱安定性、耐久性、感度等において優れ、偏光素子、光メモリ、光スイッチなどの各種の光機能デバイスとして使用されるのに好適なフォトクロミック材料を提供する。

【解決手段】 下記の一般式(1)で表される化合物の分子結晶から成るフォトクロミック材料。式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホン酸基、カルボキシ基、アシル基、エステル基またはアルキル基を表す。特に好ましい化合物の例は、ビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ベンゾフルオロシクロペンテンである。

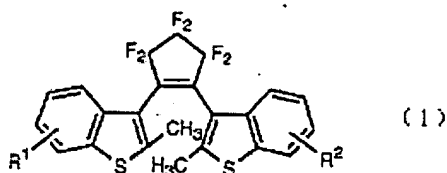
【化1】



## 【待許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で表される化合物の分子結晶から成ることを特徴とするフォトクロミック材料。

【化1】



(式(1)中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホン酸基、カルボキシル基、アシル基、エステル基またはアルキル基を表す。)

【請求項2】 前記化合物が、ビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ベンゾフルオロシクロペンテンであることを特徴とする請求項1のフォトクロミック材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶状態でフォトクロミック反応性を発現する化合物から成る新規なフォトクロミック材料に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトクロミック材料とは、光の作用により色の異なる異性体を可逆的に生成する分子または分子集合体を含む材料である。このフォトクロミック材料は、光照射により、色のみならず屈折率、誘電率、酸化/還元電位など様々な物性が可逆に変化することから、光機能材料、特に光メモリ、光スイッチ、光学素子としての応用が期待されている。

【0003】従来のフォトクロミック分子または分子集合体は、いずれも媒体に溶解した状態(分子分散された状態)でしか機能を発揮できないため、固相状態で使用する場合は、高分子フィルムなどに分散する必要があった。しかしながら、高分子フィルムに分散した場合、フォトクロミック反応性が減少する、耐久性が劣る、また、溶解性が制限されるため分散濃度を挙げて高感度化することが困難であるなど、使用上の問題点があった。また、高分子に分子分散した場合は、分子のもつ偏光特性は失われる。

【0004】結晶状態でフォトクロミック反応性を発現する材料を得ることができればこれらの問題が解消されるものと期待されるが、これに適うようなフォトクロミック結晶材料は殆ど見当たらない。例えば、結晶状態においてフォトクロミック反応する分子として、ジチエニルペルフルオロシクロペンテン誘導体が本発明者らにより報告されており(入江ら、モレキュラークリスタルリキッド クリスタル、第8巻、第297頁(1997

年)(M. Irie, et. al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81 (1997) 297)、このジチエニルペルフルオロシクロペンテン誘導体は、紫外光の照射により赤もしくは青色に着色し、可視光照射により元の状態へもどる。しかし、この着色を偏光を用いて観測すると、色調そのものの変化は認められず、赤あるいは青色の着色強度が変化するのみであった。また、ビスベンゾチエニルペルフルオロシクロペンテンは、溶液中においてフォトクロミック反応性を示し、高繰返し耐久性を有しているが、結晶状態では、フォトクロミック反応性を示さないことも述べられている。

【0005】

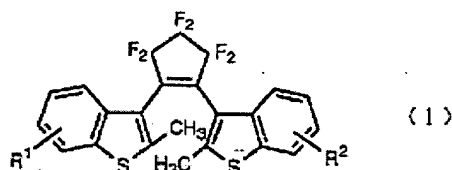
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、結晶状態でフォトクロミック反応性を発現し、熱安定性、耐久性、感度等において優れ、偏光素子、光メモリ、光スイッチなどの各種の光機能デバイスとして使用されるのに好適なフォトクロミック材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、上記の目的を達成するものとして、下記の一般式(1)で表される化合物の分子結晶から成ることを特徴とするフォトクロミック材料が提供される。

【0007】

【化2】

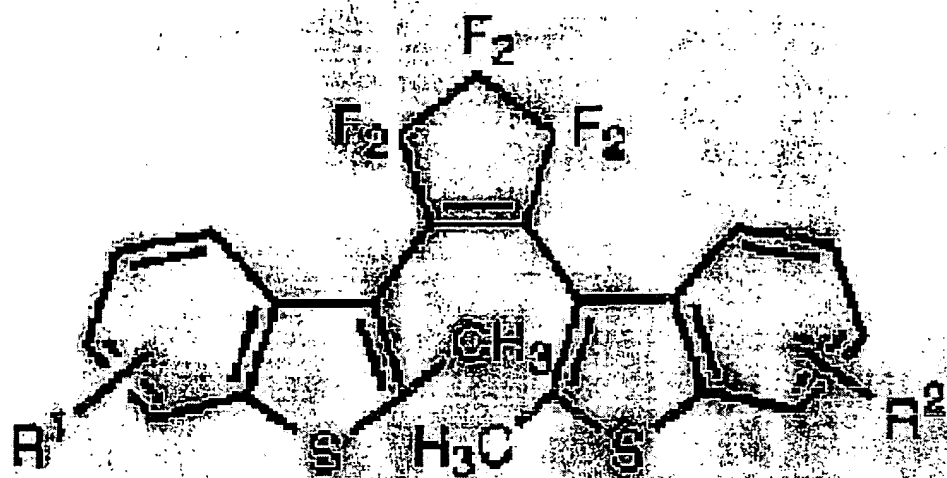


【0008】ここで、式(1)中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホン酸基、カルボキシル基、アシル基、エステル基またはアルキル基を表す。すなわち、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、これらの官能基から選ばれる互いに同一または異なる官能基を表す。なお、アシル基、エステル基またはアルキル基は、一般に炭素数が1~4のものである。

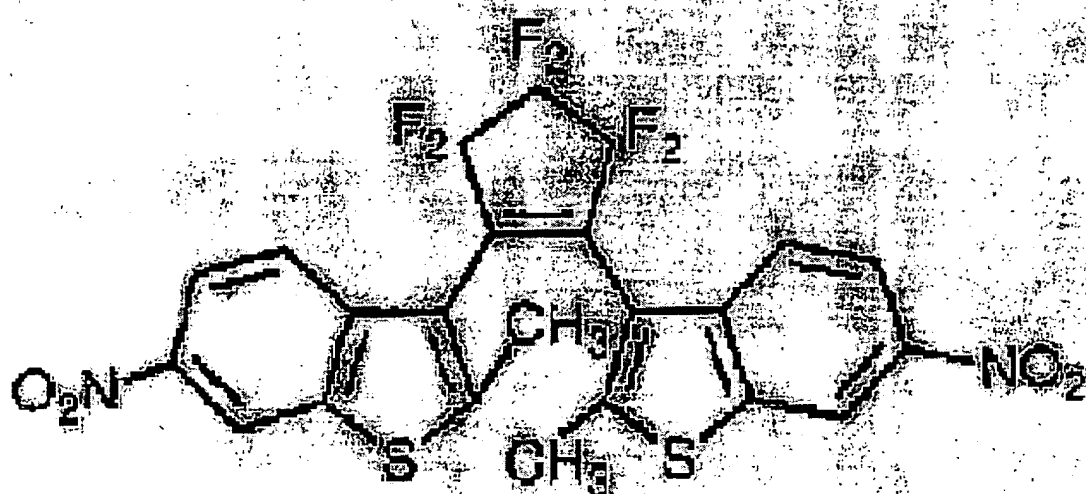
【0009】本発明の分子結晶フォトクロミック材料を構成する(1)式の特に好ましい化合物の例は、下記の式(2)で表されるビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンである。

【0010】

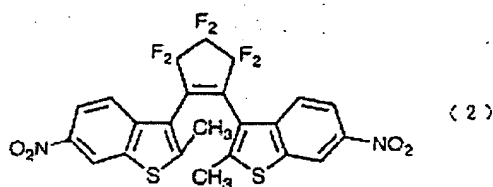
【化3】



I



II



## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる上記式(1)の化合物は、先に報告(花澤他、ジャーナル ケミカル ソサエティ ケミカル コミュニケーション、第206頁(1992年): M. Hanazawa et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 206)されたビス(2-メチル-1-ベンゾチオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテンの誘導体である。このビス(2-メチル-1-ベンゾチオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテンは、ヘキサンなどの溶液中あるいは、ポリスチレンなどの高分子媒体中に分散させると、紫外光照射により赤色に変化し、可視光照射により元の無色に戻るというフォトクロミック反応性を示す。この化合物は、チオフェン環をアリール基とするジアリールエテンと比較して繰り返し耐久性が優れている特徴を有している(入江他、ブリテン ケミカル ソサエティ ジャパン、第71巻、第958頁(1998年): M. Irie, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71 (1998) 985)。しかし、この化合物は、結晶状態では、全くフォトクロミック反応性を示さない。

【0012】本発明者は、驚くべきことに、このようなビスベンゾチエニルペルフルオロシクロペンテン構造のベンゾチオフェン環に、ある程度バルキーな(かさ高の)置換基を導入することにより結晶状態においてもフォトクロミック反応性が発現することを見出した。

【0013】本発明に従いビスベンゾチエニルペルフルオロシクロペンテン構造に特定の置換基を導入することにより、結晶状態でフォトクロミック現象が認められる理由は未だ完全には明らかにされていないが、一つの可能性として、置換基の存在によりベンゾチオフェン環が回転できる自由空間が与えられるため、フォトクロミック性を発現し得る異性体が可逆的に生成するものと考えられる。

【0014】すなわち、本発明が対象とするようなビスベンゾチエニルペルフルオロシクロペンテンは、光照射前の状態では、2つのベンゾチオフェン環が立った状態でパッキングされており(図1の左側)、光照射(通常は紫外光照射)されるとベンゾフェノン環が回転して平面状構造の異性体が形成される(図1の右側)ことにより色の変化が生じ、別の波長の光(通常は可視光)を照射すると元の状態に戻るものであるが、この際、ベンゾフェノン環に置換基が存在しないと回転のための自由空間がなくてフォトクロミック現象が生起されないのである

う(溶液状態や高分子媒体に低濃度で分散された状態では、置換基がなくてもベンゾフェノン環の回転が可能となりフォトクロミック反応性が起こると解される)。本発明の化合物を表す式(1)において定義した上記のごとき各置換基は、このようなベンゾフェノン環の回転を許容する程度の自由空間を与える大きさを有しているものと推測される。

【0015】本発明のフォトクロミック材料は、結晶状態において光的作用により可逆的に色に変化する。例えば、式(2)のビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテンの結晶(無色)に、紫外光を照射すると緑色に着色し、可視光を照射すると緑色は消失し元の無色状態に戻るというフォトクロミック挙動が示される。かくして、本発明のフォトクロミック材料は、このようなフォトクロミック反応性に基づき光メモリ、光スイッチ等に適用することができる。

【0016】さらに、本発明のフォトクロミック材料は、偏光観測下に多色性を示すというきわめて特異な性質を有することも見出されている。例えば、式(2)のビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテンに紫外光を照射した緑色の結晶を偏光(直線偏光)下で観測すると、偏光と結晶軸とが特定の角度になると黄色になり、その位置から更に90度回すと青色になることが認められている。このように単一の結晶から複数の明瞭に異なる色調が得られることに基づき、本発明のフォトクロミック材料は、光メモリや光スイッチ等の他、ディスプレイの画像素子として応用することも可能である。

【0017】さらに、特筆すべきは、この現象に基づき本発明のフォトクロミック材料から可逆的な偏光子(偏光素子)が得られるということである。例えば、ビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル) ペルフルオロシクロペンテンの結晶は、紫外照射前は550~650 nmの波長領域において偏光特性を有しない(自然光を偏光に変えない)が、紫外光を照射するとこの波長領域において偏光素子となる。すなわち、本発明のフォトクロミック材料は、必要な場合のみ偏光子となる、可逆偏光子としての機能をもつ。

【0018】本発明のフォトクロミック材料は、結晶状態でフォトクロミック反応を起こすので感度が高く、さらに、光照射の繰り返しによる耐久性や熱安定性においても、結晶フォトクロミック反応性を示す化合物として唯一知られているチオフェン環をアリール基とするジアリールペルフルオロシクロペンテンよりも優れている。これは、本発明のフォトクロミック材料が、ベンゾチオフェン環をアリール基とするジリールエテン構造から成るためと考えられる。

【0019】本発明のフォトクロミック材料を構成する上記式(1)の化合物は、既知の反応を工夫することに



より比較的容易に合成することができ、一般的には、ビス(2-メチル-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンをニトロ化、シアノ化、スルホン化、ホルミル化、あるいはアセチル化することにより所望の置換基を導入することによって得られる。置換基の導入位置としては、反応性が高いことから6位が一般的であるが、これに限定されるものではない。なお、ビス(2-メチル-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンは、2-メチルベンゾチオフェンの3位をブロモ化さらにリチオ化し、ペルフルオロシクロペンテンとカップリング反応することによって調製することができる。

【0020】以上のようにして合成した式(1)の化合物を、適当な溶媒(例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはそれらの混合溶媒)に溶解し、徐々に溶媒を蒸発させることにより所望の分子結晶(単結晶)が得られる。本発明のフォトクロミック材料を構成する結晶は、一般に、無色の薄板状結晶(例えば、菱形結晶)であることが顕微鏡観察により確認されている。

#### 【0021】

【実施例1】以下に、本発明の特徴をさらに明らかにするため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

#### 実施例1：フォトクロミック材料化合物の合成

上記式(2)で表されるビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンを次のように合成した。1、2-ビス(2-メチルベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン(3.0g; 6.4mmol)を200mLナス型フラスコに入れ、酢酸60mLおよび無水酢酸5mLを加え、10℃に冷却した。温度を一定に保ちながら発煙硝酸3mLをゆっくりと加え、室温に戻して終夜攪拌した。冷水をゆっくり加えて反応を停止させ、NaOH水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出し、水で洗浄し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=4：1)によって展開分離した。ヘキサンから再結晶することにより、2.1gの淡黄色結晶を得た(収率：58%)。

同定データ：

融点：200-201℃

NMR分析：<sup>1</sup>H-NMR(200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)：δ=2.32, 2.58(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.60-8.66(m, 6H, Ar)。

質量分析：m/z 558 (M<sup>+</sup>)。

元素分析：計算値(C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>として)

C(49.47)、H(2.17)、N(5.02)；実測値 C(49.

59)、H(2.15)、N(4.97)。

#### 【0022】実施例2：フォトクロミック反応性試験

実施例1において合成したビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンを、ヘキサン/トルエン(1/1vol%)に溶解し、徐々に溶媒を蒸発させることにより濃縮し、固体結晶を析出させた。析出した無色の結晶を顕微鏡観察したところ、頂角が80°および100°の菱形を形成していることが認められた。この結晶に紫外光(350nm<λ<400nm)を照射すると、結晶の色は無色から緑色に変色した。この緑色は、安定で暗所に保存する限り退色することではなく、また、100℃に昇温しても消えることはなかった。しかし、可視光(λ>450nm)を照射すると、容易に退色した。この紫外光/可視光照射による着色/退色は、10万回繰り返すことができた(図2参照)。

【0023】紫外光の照射により緑色に着色した結晶の(010)面を、偏光(直線偏光)下で観測したところ、図3に示すスペクトルが得られた。すなわち、特定の角度において黄色になり、その角度から90度回転させると青色になることが認められた。この600nmにおける青色の配向係数(A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>)/(A<sub>1</sub>+2A<sub>2</sub>)を測定したところ、0.90というきわめて高い値が得られた。このことから、該結晶は、600nm近傍(550~650nm)の波長領域において、紫外光照射前には偏光特性を有しないが、紫外光を照射すると、この波長領域において偏光素子として機能することが見出された。また、460nmにおける配向係数は0.40であり、この波長領域においては可逆偏光子として実質的に機能しないことも認められた。なお、配向係数を定義するA<sub>1</sub>は最も強く青色が観察された角度での吸光度を表し、また、A<sub>2</sub>はその角度から90度回転させたときの吸光度を表す。

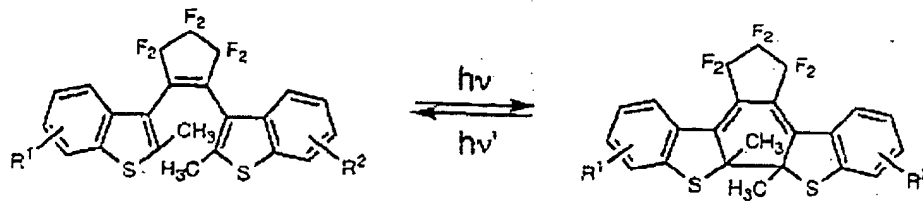
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフォトクロミック材料を構成する化合物が光の作用により異性体を可逆的に生成する様子を概示するものである。

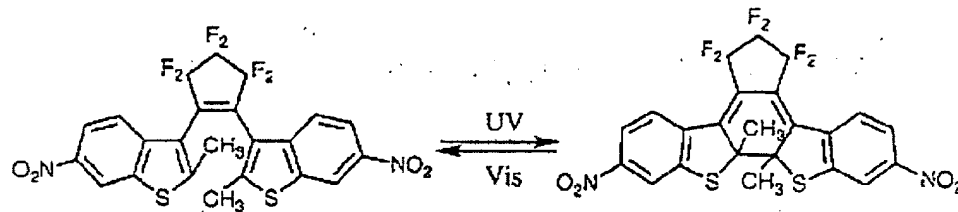
【図2】本発明のフォトクロミック材料を構成する化合物の1例としてビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンが紫外光と可視光により異性体を可逆的に生成する様子を概示するものである。

【図3】本発明のフォトクロミック材料の1例としてビス(2-メチル-6-ニトロ-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン結晶の偏光下での吸収スペクトルを示す。

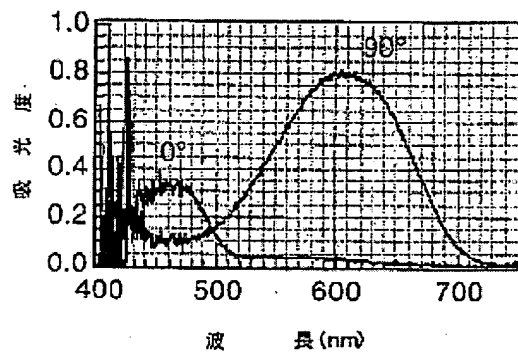
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

// G 0 2 B 5/23

識別記号

F I

G 0 2 B 5/23

特-コード (参考)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**